

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-307124

(43)公開日 平成11年(1999)11月5日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/40

4/02

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

4/02

B

Z

B

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-108029

(22)出願日 平成10年(1998)4月17日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 ▲ひろ▼井 治

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72)発明者 吉田 育弘

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72)発明者 濱野 浩司

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

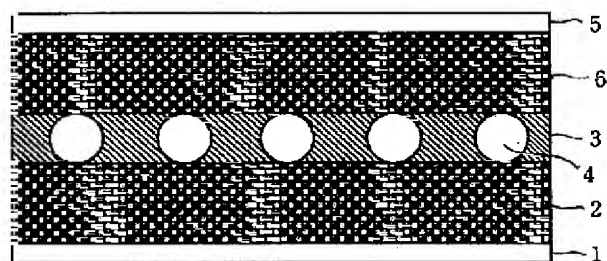
(74)代理人 弁理士 宮田 金雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 二次電池およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 従来から用いられているようなイオン伝導に寄与しないセパレータは使用せずに両電極間の距離を精密に制御でき、液漏れに対する配慮を必要とせず、かつ従来の液状電解質を使用したリチウムイオン二次電池に匹敵する電池性能が得られる二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極集電体1に正極活物質層2を形成した正極と、負極集電体5に負極活物質層6を形成した負極と、正極活物質層2と負極活物質層6との間に、正極活物質層2と負極活物質層6との距離を制御するスペーサ粒子4を含む非流動性のイオン伝導性組成物からなるイオン伝導層3とを備えた構成の二次電池とする。



1 : 正極集電体

2 : 正極活物質層

3 : イオン伝導層

4 : スペーサ粒子

5 : 負極集電体

6 : 負極活物質層

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 正極集電体に正極活物質層を形成した正極と、負極集電体に負極活物質層を形成した負極と、上記正極活物質層と負極活物質層との間に、この正極活物質層と負極活物質層との距離を制御するスペーサ粒子を含む非流動性のイオン伝導性組成物からなるイオン伝導層とを備えたことを特徴とする二次電池。

【請求項2】 スペーサ粒子の平均粒子径が、 $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項3】 スペーサ粒子の粒子径分布が、平均粒子径の0.3倍ないし2倍の範囲に全粒子の80%以上が含まれる分布であることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項4】 スペーサ粒子の形状が球状であることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項5】 集電体に多孔質の活物質層を形成した正極および負極を作製する工程と、上記正極および負極の少なくともいずれかの活物質層表面に、モノマとスペーサ粒子とを電解液に混合した混合液を塗布し、上記正極および負極の活物質層表面を対向させて重ね合わせる工程と、重ね合わせた状態でモノマを重合する工程とを備えたことを特徴とする二次電池の製造方法。

【請求項6】 スペーサ粒子の平均粒子径が、 $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項5記載の二次電池の製造方法。

【請求項7】 スペーサ粒子の粒子径分布が、平均粒子径の0.3倍ないし2倍の範囲に全粒子の80%以上が含まれる分布であることを特徴とする請求項5記載の二次電池の製造方法。

【請求項8】 スペーサ粒子の粒子径分布が、平均粒子径の0.3倍ないし2倍の範囲に全粒子の80%以上が含まれる分布であることを特徴とする請求項5記載の二次電池の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池およびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、二次電池のイオン伝導層に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】携帯電子機器の小型・軽量化への要望は非常に大きい。その実現は電池の性能向上に大きく依存するものであり、これに対応すべく多様な電池の開発、改良が進められてきた。電池に要求される特性は、高電圧、高エネルギー密度、安全性、形状の任意性等がある。リチウムイオン二次電池は、これまでの電池の中でももっとも高電圧かつ高エネルギー密度が実現されることが期待される二次電池であり、現在でもその改良が盛んに進められている。

【0003】リチウムイオン二次電池は、その主要な構

成要素として、正極および負極と、この正極および負極に挟まれるイオン伝導層を有する。現在実用に供されているリチウムイオン二次電池において、正極には、リチウム-コバルト複合酸化物等の粉末からなる正極活物質を集電体に塗布し板状としたものが用いられ、負極には、炭素系材料の粉末からなる負極活物質を集電体に塗布し板状としたものが用いられている。また、イオン伝導層には、ポリプロピレン等の多孔質フィルムに非水系の電解液を満たしたものが用いられている。

【0004】イオン伝導層は、電子伝導性がないことが必要であり、また電池性能上イオン伝導抵抗が低いことが要求される。すなわち、イオン伝導層の抵抗を低くすればより大電流での充放電が可能となる。一方で、両電極（正極と負極）間が短絡しないように、イオン伝導層を介して両電極を所定の距離に隔てることが要求される。両電極を所定の距離に隔てることは、短絡の防止および安定した電池性能を得るという観点から重要なポイントになる。

【0005】現在実用に供されているリチウムイオン二次電池は、上述のように、多孔質フィルムからなるセパレータを用い、このセパレータで両電極を隔て、さらに両電極間にイオン伝導を担う電解液を充填することによって、両電極間のイオンの移動を可能にしている。また、両電極とセパレータとの電気的接触を維持するために、金属等の強固な外装缶に両電極とこの両電極間に挟まれたセパレータからなる構造体を収納し、外部からこの構造体に圧力をかける構造にしている。このような構造を持つリチウムイオン二次電池に関する技術は、例えば特開平8-83608号公報に開示されている。

【0006】上述のように構成されたリチウムイオン二次電池は、電解液を内包しているので、電解液の漏れに対する配慮が必要になる。そこで、イオン伝導層を非流動化することが、重要なテーマとして盛んに研究されている。

【0007】非流動性のイオン伝導性組成物に関する技術として、ポリエチレンオキッド等のポリマに塩を固溶したポリマー固体電解質がある。しかし、このポリマー固体電解質は、現在のところ常温でのイオン伝導抵抗が大きいために、実用的なリチウムイオン二次電池に適用することは困難である。

【0008】また、低いイオン伝導抵抗を実現できる非流動化技術として、一般のリチウムイオン二次電池で用いられる電解液をポリマーでゲル化したゲル電解質がある。米国特許5,609,974号にはセパレータとゲル電解質を併用した電池に関する技術が開示されている。また、米国特許5,460,904号には、多孔質状のゲル電解質をセパレータのように用いた、ゲル電解質電池に関する技術が開示されている。この場合には、多孔質フィルムのようなセパレータは使用していないが、多孔質状で電解液を保持したポリフッ化ビニリデン

系のゲル膜が両電極間を隔てる構造になっている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記米国特許5,460,904号に開示された技術では、多孔質状のゲル電解質をセパレータのように用いることによって、両電極間を隔てているが、電池性能向上のためゲル中により多くの電解質を含有させた場合には、両電極間の距離の制御が困難であり、安定した電池性能が得られないという問題がある。

【0010】また、上記米国特許5,609,974号に開示された発明では、イオン伝導の妨げとなるセパレータが構成要素として含まれているため、イオン伝導抵抗が大きい。このように、電解液を用いた従来のセパレータを有する構造のまま電解液をゲル電解質で置き換えても液体電解質を用いた電池に匹敵する性能、すなわち、大電流による充放電という電池性能は期待できないという問題がある。

【0011】また、上記米国特許5,460,904号に開示されている技術では、従来の電池に用いられているようなイオン伝導に寄与しないセパレータは使用されていないが、電極の活物質層内部やイオン伝導層内部にゲル化していない電解液が存在しているため、電解液の漏れに対する配慮が必要となるという問題が残されている。

【0012】この発明は、上記のような問題を解決し、従来から用いられているようなイオン伝導に寄与しないセパレータは使用せずに両電極間の距離を精密に制御でき、液漏れに対する配慮を必要とせず、かつ従来の液状電解質を使用したリチウムイオン二次電池に匹敵する電池性能が得られる二次電池を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明に係る第1の二次電池は、正極集電体に正極活物質層を形成した正極と、負極集電体に負極活物質層を形成した負極と、上記正極活物質層と負極活物質層との間に、この正極活物質層と負極活物質層との距離を制御するスペーサ粒子を含む非流動性のイオン伝導性組成物からなるイオン伝導層とを備えたものである。

【0014】本発明に係る第2の二次電池は、上記第1の二次電池において、スペーサ粒子の平均粒子径が、 $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であるものである。

【0015】本発明に係る第3の二次電池は、上記第1の二次電池において、スペーサ粒子の粒子径分布が、平均粒子径の0.3倍ないし2倍の範囲に全粒子の80%以上が含まれる分布であるものである。

【0016】本発明に係る第4の二次電池は、上記第1の二次電池において、スペーサ粒子の形状が球状であるものである。

【0017】本発明に係る第1の二次電池の製造方法

は、集電体に多孔質の活物質層を形成した正極および負極を作製する工程と、上記正極および負極の少なくともいずれかの活物質層表面に、モノマとスペーサ粒子とを電解液に混合した混合液を塗布し、上記正極および負極の活物質層表面を対向させて重ね合わせる工程と、重ね合わせた状態でモノマを重合する工程とを備えたものである。

【0018】本発明に係る第2の二次電池の製造方法は、上記第1の二次電池の製造方法において、スペーサ粒子の平均粒子径が、 $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であるものである。

【0019】本発明に係る第3の二次電池の製造方法は、上記第1の二次電池の製造方法において、スペーサ粒子の粒子径分布が、平均粒子径の0.3倍ないし2倍の範囲に全粒子の80%以上が含まれる分布であるものである。

【0020】本発明に係る第4の二次電池の製造方法は、上記第1の二次電池の製造方法において、スペーサ粒子の粒子径分布が、平均粒子径の0.3倍ないし2倍の範囲に全粒子の80%以上が含まれる分布であるものである。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明者らは、イオン伝導層にゲル電解質等の非流動性のイオン伝導性組成物を用い、従来から用いられているようなイオン伝導に寄与しないセパレータは使用せずに両電極間の距離を精密に制御でき、液漏れに対する配慮を必要とせず、かつ従来の液状電解質を使用したりチウムイオン二次電池に匹敵する電池性能が得られる二次電池を得る目的に対して研究を重ねた結果、非流動性のイオン伝導性組成物からなるイオン伝導層中に両電極間の距離を制御する適当な形状と大きさを持つ粒子を混入させる構成により、前記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0022】図1は、本発明によって得られる二次電池の一実施の形態を示す主要部断面模式図で、単一の電極積層体を示している。図において、1は正極集電体、2は正極集電体1上に形成された正極活物質層、5は負極集電体、6は負極集電体5上に形成された負極活物質層、3は正極活物質層2と負極活物質層6との間に配置されたゲル電解質等の非流動性組成物からなるイオン伝導層、4はイオン伝導層3中に混入され、正極活物質層2と負極活物質層6との間の距離、すなわち電極間距離を制御するスペーサ粒子である。

【0023】本発明に係る正極および負極に用いられる正極集電体1および負極集電体5としては、電池内で安定な金属であれば使用可能であるが、正極集電体1としてアルミニウム、負極集電体5として銅が好ましく用いられる。集電体1、5の形状は箔、網状、エクスパンドメタル等いずれのものでも使用可能であるが、網状、エ

クスバンドメタル等の表面積が大きいものが接着強度を得るために好ましく用いられる。

【0024】本発明に係る正極活物質層2としては、活物質として、たとえばコバルト、マンガン、ニッケル等の遷移金属の複合酸化物、カルコゲン化合物、あるいはこれらの複合化合物、各種の添加元素を有するものなど、限定されることなく使用可能である。また負極活物質層6としては、炭素質材料が好ましく用いられるが、本発明の電池においては、化学的特性に関わらず用いることができる。これら活物質の形状は粒状のものが用いられる。粒径は0.3  $\mu\text{m}$  から20  $\mu\text{m}$  のものが使用可能である。充放電時のリチウムイオンなどのイオンのドーブ、脱ドーブ効率の点で、1  $\mu\text{m}$  から5  $\mu\text{m}$  のものが特に好ましい。粒径が大きすぎる場合は、活物質層2、6の薄膜化が容易でなく、また、活物質の充填密度が低下するのみならず、形成された活物質層2、5の表面の凹凸が大きくなり好ましくない。

【0025】正極の正極活物質層2と負極の負極活物質層6との間の距離（電極間距離）を制御するために用いるスペーサ粒子4は、電子絶縁性であり、イオン伝導層3内部で化学的に安定な材料が使用可能である。例えば、アルミナ等のセラミック、ガラス、ジビニルベンゼン系、ポリメチルメタクリレート系等の硬質プラスチック粒子を用いることができる。

【0026】スペーサ粒子4の形状は、繊維状粒子、球状粒子、鱗片状粒子などを用いることができるが、電極間距離制御性の均一性の観点からは粒子形状に異方性がない球状粒子が好ましい。

【0027】また、粒径分布に関しては、電極間距離制御の均一性の観点から粒子径分布が狭い方が望ましいが、平均粒子径の0.3倍ないし2倍の範囲に全粒子の80%以上が含まれていれば電極間距離を問題ない程度に均一に制御することができる。

【0028】また、粒径に関しては、粒子径が小さすぎると電極間を確実に隔てることができないので、平均粒子径は5  $\mu\text{m}$  以上、好ましくは10  $\mu\text{m}$  以上である必要がある。また、粒子径が大きすぎると必要以上に電極間距離が大きくなり、イオン伝導抵抗が増加するため、電池性能に悪影響を与える。この観点から、平均粒子径は50  $\mu\text{m}$  以下、好ましくは30  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。

【0029】非流動性のイオン伝導性組成物としては、ポリエチレンオキシド系等のポリマにリチウム塩を固溶したポリマ固体電解質、電解液をポリマでゲル化したゲル電解質等を用いることができる。イオン伝導抵抗を低くするという観点からはゲル電解質が好ましい。このゲル電解質の形成方法としては、電解液とモノマを混合してから重合を行い硬化する方法と、予め重合したポリマを電解液で膨潤させる方法があるが、組成の制御が正確かつ容易にできることから前者の方法を用いることが望

ましい。さらに、電解液とモノマを混合した液体に電極間距離を制御するためのスペーサ粒子を添加し、その後重合することで容易にスペーサ粒子を非流動性のイオン伝導性組成物中に混入することができる。

【0030】ゲル電解質を形成するためのモノマとしては様々なものを用いることができるが、良好な重合性と電解質の保持力の点から、エチレンオキシド鎖を持つアクリレートモノマ、メタクリレートモノマなどが好ましく用いられる。また、重合開始剤としては、熱による重合開始が可能となるアゾビスイソブチロニトリル等が使用可能である。

【0031】ゲル電解質を形成するために用いる電解液としては、ジメトキシエタン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、低分子量のポリエチレンオキシド、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト等の単独または混合物に、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などの塩を溶解したものが使用できる。

【0032】図1に示した単一の電極積層体は、以下に示すようにして製造する。正極集電体1の上に多孔質の正極活物質層1を形成した電極を、また負極集電体5の上に多孔質の負極活物質層6を形成した電極をそれぞれ作製する。

【0033】上記各電極の作製は、N-メチルピロリドン（以下、NMPと略す）等の溶媒にポリフッ化ビニリデンなどのバインダ樹脂を溶解した溶液に正極活物質および負極活物質それぞれを混合し調整した正極活物質ペーストおよび負極活物質ペーストをそれぞれ正極集電体および負極集電体上に塗布・乾燥し、これをさらに所定の厚さに圧延して形成する。

【0034】作製した電極の正極および負極の少なくともいずれかの活物質層の面に、電解液とモノマと所定の粒径分布のスペーサ粒子とを混合した混合液を塗布し、各活物質層の面を対向させて重ね合わせ、加圧した状態で加熱等により重合させる。この重合によりモノマはゲル電解質となり非流動性となり、液洩れの問題はなくなるとともに、スペーサ粒子によって電極間距離は精度よく制御できる。

【0035】上記の実施の形態では、イオン伝導層3の両側の面に正極と負極とを接合した単一の電極積層体からなる単層電極型電池の例を示したが、複数のイオン伝導層の間に正極および負極を交互に配置し、複数の電極積層体を形成してもよく、複数の電極積層体を有することにより、電極積層体に比例して電池容量を大きくすることができる。

【0036】また、上記の実施の形態ではリチウムイオン二次電池について示したが、本発明は、活物質の種類および電解質の種類等を変えることによって、その他の二次電池にも適用できるものである。

【0037】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1.

(正極の作製)  $\text{LiCo}_2\text{O}$  を87重量部、黒鉛粉8重量部、ポリフッ化ビニリデン5重量部をNMPに分散することにより調整した正極活物質ペーストを、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上にドクターブレード法にて厚さ $200\mu\text{m}$ の厚さに塗布し、これを $60^\circ\text{C}$ の乾燥機中に60分間放置して半乾き状態にし、さらに $120\mu\text{m}$ の厚さに圧延することにより正極を作製した。この正極を $5\text{cm}\times 4\text{cm}$ に切断しその端部に集電用の端子(タブ)を取り付けた。

【0038】(負極の作製) メソフェーズマイクロビーズカーボン(大阪ガス製)95重量部、ポリフッ化ビニリデン5重量部をNMPに分散して作製した負極活物質ペーストを、厚さ $12\mu\text{m}$ の銅箔上にドクターブレード法にて厚さ $200\mu\text{m}$ の厚さに塗布し、これを $60^\circ\text{C}$ の乾燥機中に60分間放置して半乾き状態にし、さらに $120\mu\text{m}$ の厚さに圧延することにより負極を作製した。この負極を $5\text{cm}\times 4\text{cm}$ に切断しその端部に集電用の端子(タブ)を取り付けた。

【0039】(ゲル電解質母液の調整) モノマとして、1官能性モノマ(GX-8301: 第一製薬(株)製)と2官能性モノマ(PEM-1000: 第一製薬(株)製)を用いた。

【0040】電解液として、エチレンカーボネート(関東化学(株)製)と1、2-ジメトキシエタン(和光純薬(株)製)の混合溶液(重量比で1:1)に $\text{LiPF}_6$ (東京化成(株)製)を $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ の濃度で溶解した溶液を用いた。

【0041】重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル(東京化成(株)製)を用いた。

【0042】スぺーサ粒子として、球状アルミナ粒子(CB-A20S: 昭和電工(株)製)を用いた。この球状アルミナ粒子の平均粒子径は $22\mu\text{m}$ であり、90%以上の粒子が $15\sim 30\mu\text{m}$ の範囲に含まれる分布のものであった。

【0043】上記モノマ、電解液、重合開始剤の混合溶液に対して重量で8%の上記スぺーサ粒子を添加し、図2に示す組成比のゲル電解質母液を作製した。

【0044】(電池の作製) 上記調整したゲル電解質母液を、上記正極および負極それぞれの活物質層表面に塗布し、さらに両活物質層が対向するように重ね合わせた状態でガラス板に挟み、電池に対して $10\text{g}/\text{cm}^2$ の圧力をかけ、 $80^\circ\text{C}$ で30分間加熱してモノマを重合し電池を形成した。

【0045】(電池のインピーダンス測定) 作製した電池の交流インピーダンスを、インピーダンスアナライザ(ヒューレットパッカード社製、4192A)を用いて測

定した。この電池のインピーダンスは $0.51\Omega$ であった。

【0046】(短絡試験) 作製した電池を平板に挟んだ状態で、電池全体に圧力をかけたときのインピーダンスを測定した。圧力を徐々に増加し、インピーダンスが急激に変化した時点で短絡が生じたと判断し、その圧力値で短絡のしやすさを評価した。この電池は $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の圧力で短絡を生じた。

【0047】比較例1. 上記実施例1と同様の方法で作製した正極および負極を用い、実施例1に示したスぺーサ粒子をエチレンカーボネート(関東化学(株)製)と1、2-ジメトキシエタン(和光純薬(株)製)の混合溶液(重量比で1:1)に $\text{LiPF}_6$ (東京化成(株)製)を $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ の濃度で溶解した電解液に混合分散し、この懸濁液を両電極の活物質層表面に塗布し、両電極の活物質層面を対向させて重ね合わせた後、 $10\text{g}/\text{cm}^2$ の圧力でガラス板に挟み込んで電池を作製した。

【0048】この電池は、両電極間が内部短絡した状態であり、この内部短絡のため充放電ができなかった。

【0049】実施例2. スぺーサ粒子に球状アルミナ粒子(B-A10: 昭和電工(株)製)を用い他は上記実施例1と同様にして電池を作製した。本実施例で用いた球状ガラス粒子の平均粒子径は $10\mu\text{m}$ であり、80%以上の粒子が $3\sim 20\mu\text{m}$ の範囲に含まれる分布のものであった。図2に、この実施例で用いた材料の構成を示す。

【0050】この電池のインピーダンスは $0.43\Omega$ であり、 $0.1\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の圧力で短絡を生じた。

【0051】比較例2. スぺーサ粒子に、球状アルミナ粒子(B-A05S: 昭和電工(株)製)を用い、他は実施例1と同様にして電池を作製した。このスぺーサ粒子は平均粒子径が $3\mu\text{m}$ であり、90%以上の粒子が $1\sim 5\mu\text{m}$ の範囲に含まれる単分散粒子径であった。図2に、この比較例で用いた材料の構成を示す。

【0052】この電池は、両電極間が内部短絡した状態であり、この内部短絡のため充放電ができなかった。

【0053】実施例3. スぺーサ粒子に球状アルミナ粒子(CB-A30S: 昭和電工(株)製)を用い他は上記実施例1と同様にして電池を作製した。本実施例で用いた球状アルミナ粒子の平均粒子径は $29\mu\text{m}$ であり、90%以上の粒子が $20\sim 40\mu\text{m}$ の範囲に含まれる分布のものであった。図2に、この実施例で用いた材料の構成を示す。

【0054】この電池のインピーダンスは $0.81\Omega$ であり、 $0.6\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の圧力で短絡を生じた。

【0055】比較例3. スぺーサ粒子に、平均粒径 $55\mu\text{m}$ の球状アルミナ粒子(A-13H: 昭和電工(株)製)を用い、他は実施例1と同様にして電池を作製した。図2に、この比較例で用いた材料の構成を示す。

【0056】この電池のインピーダンスは1.25Ωであり、0.8kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力で短絡を生じた。

【0057】実施例4. スペース粒子に上記実施例1ないし3で用いた平均粒子径10μm、22μmおよび29μmのものを重量比で同量混合したものをを用い、他は実施例1と同様にして電池を作製した。図2に、この実施例で用いた材料の構成を示す。

【0058】この電池のインピーダンスは0.75Ωであり、0.2kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力で短絡を生じた。

【0059】この実施例では、3種類のスペース粒子を混合したので、スペース粒子の粒径分布がやや広くなり、そのために電極間距離の制御がやや不正確になったためにインピーダンスがやや大きくなり、短絡もやや起こり易い状態になったものと考えられる。

【0060】実施例5. 上記実施例1に示したスペース粒子を用い、ゲル電解質母液中の混合溶液に対するスペース粒子の量を16重量%に増やし、他は実施例1と同様にして電池を作製した。図2に、この実施例で用いた材料の構成を示す。

【0061】この電池のインピーダンスは0.62Ωであり、0.8kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力で短絡を生じた。

【0062】比較例4. 上記実施例1に示したスペース粒子を用い、ゲル電解質母液中の混合溶液に対するスペース粒子の量を50重量%に増やし、他は実施例1と同様にして電池を作製した。図2に、この比較例で用いた材料の構成を示す。

【0063】この電池のインピーダンスは1.07Ωであり、1.0kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力で短絡を生じた。

【0064】実施例6. 上記実施例1に示したスペース粒子を用い、ゲル電解質母液中の混合溶液に対するスペース粒子の量を4重量%に減らし、他は実施例1と同様にして電池を作製した。図2に、この実施例で用いた材料の構成を示す。

【0065】この電池のインピーダンスは0.47Ωであり、0.2kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力で短絡を生じた。

【0066】比較例5. 上記実施例1に示したスペース粒子を用い、ゲル電解質母液中の混合溶液に対するスペース粒子の量を1.0重量%に減らし、他は実施例1と同様にして電池を作製した。図2に、この比較例で用いた材料の構成を示す。

【0067】この電池は、両電極間が内部短絡した状態であり、この内部短絡のため充放電ができなかった。

【0068】実施例7. ゲル電解質を形成するためのモノマの量を増やし、他は実施例1と同様にして電池を作製した。図2に、この実施例で用いた材料の構成を示す。

【0069】この電池のインピーダンスは1.3Ωであり、0.9kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力で短絡を生じた。

【0070】実施例8. ゲル電解質を形成するためのモノマの量を減らし、他は実施例1と同様にして電池を作

製した。図2に、この実施例で用いた材料の構成を示す。

【0071】この電池のインピーダンスは0.4Ωであり、0.1kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力で短絡を生じた。

【0072】比較例6. スペース粒子に、ウイスカ状の無機粉末(Kaowool Bulk 1260ミドル)を用い、他は実施例1と同様にして電池を作製した。このスペース粒子は平均繊維径が4μm、平均繊維長が19μmであった。図2に、この比較例で用いた材料の構成を示す。

【0073】この電池のインピーダンスは0.68Ωであり、0.1kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力で短絡を生じた。

【0074】この比較例では、スペース粒子がファイバ状で形状に大きな異方性があるために、両電極の位置によって間隔のばらつきが生じたために、インピーダンスが大きくなったものと考えられる。

【0075】比較例7. スペース粒子に、アルミナ(AS-20、昭和電工(株)製)を用い、他は実施例1と同様にして電池を作製した。このスペース粒子は平均粒子径が20μmであったが、その形状は丸みを帯びた不定形のものであった。図2に、この比較例で用いた材料の構成を示す。

【0076】この電池のインピーダンスは0.64Ωであり、0.2kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力で短絡を生じた。

【0077】この比較例に用いたスペース粒子は形状が不定形であるために、ややインピーダンスが大きくなり、短絡も起こりやすくなったものと考えられる。

【0078】比較例8. スペース粒子の代わりに、リチウムイオン二次電池に広く使用されているポリオレフィン系セパレータフィルム(商品名:セルガード#200、ヘキスト社製)を電極間に挟み込む構造とし、実施例1で用いたゲル電解質(スペース粒子は混入しない)を電極間に充填して電池を形成した。

【0079】この電池のインピーダンスは1.2Ωであり、スペース粒子を用いて電極間を制御した電池に比べて抵抗が高かった。また、この電池は1.0kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけても短絡することはなかった。

【0080】上記実施例および比較例から以下に示すことが明かである。実施例1によれば、スペース粒子を含む非流動化されたポリマからなるイオン伝導層を用いることにより、イオン伝導抵抗の増大の原因となるセパレータを用いることなく電極間の距離を精度よく制御し、かつ液洩れの問題が解決されることがわかる。一方、比較例1に示した液体電解質とスペース粒子とを組み合わせた構造では、両電極間距離を確実に保つことができない。すなわち、スペース粒子によって両電極間の距離を制御する場合には、非流動性の電解質と組み合わせることが必要である。

【0081】実施例2のように、スペース粒子の粒子径がやや小さいものを使用した場合には、両電極間の距離

が小さくなり、その結果やや短絡し易い傾向になるが、イオン伝導抵抗を減少することができる。比較例2では、スペーサ粒子の粒子径が小さすぎるために両電極間の距離を保つことができず、短絡を防止することができなかった。これらの結果から、スペーサ粒子の平均粒子径としては $5\mu\text{m}$ 以上であることが必要であることがわかる。

【0082】実施例3のように、スペーサ粒子の粒子径がやや大きいものを使用した場合には、両電極間の距離が大きくなり、その結果、短絡をより効果的に防止することが可能となるが、一方で、イオン伝導抵抗はやや増加する。比較例3では、スペーサ粒子の粒子径が大きすぎるために両電極間の距離が大きくなりすぎ、イオン伝導抵抗が極端に高くなる。これらの結果から、スペーサ粒子の平均粒子径としては $50\mu\text{m}$ 以下であることが必要であることがわかる。

【0083】実施例4は粒子径の異なるスペーサ粒子を混合し、粒子径分布を広げた例であるが、スペーサ粒子の粒子径分布が広がると両電極間の距離を保持し短絡を防止する機能が低下するとともに、イオン伝導抵抗も増大する。従って、スペーサ粒子の粒子径分布は狭い方が好ましいが、上記実施例の結果から、粒子径分布は平均粒子径の0.3倍ないし2倍の範囲に全粒子の80%以上が含まれていることが必要であることがわかる。

【0084】実施例5のようにスペーサ粒子の量を多くすると、短絡をより効果的に防止し、信頼性の高い電池にすることができるが、イオン伝導抵抗は増加する。比較例4のように、スペーサ粒子の量が多すぎるとイオン伝導抵抗が極端に増加する。また、実施例6のように、スペーサ粒子の量を少なくするとやや短絡しやすくなる傾向にあるが、イオン伝導抵抗を減少することができる。比較例5のようにスペーサ粒子の量が少なすぎると、電池を形成する段階で既に短絡が生じているという結果になる。

【0085】また、実施例7のようにイオン伝導層中のポリマの含有量が多くなると、より効果的に短絡を防止し、信頼性の高い電池とすることができるが、イオン伝導抵抗が増加する。また、実施例8のようにイオン伝導層中のポリマの含有量が少なくなると、イオン伝導抵抗は低下するが、短絡がより低い圧力で生じる。

【0086】従って、イオン伝導抵抗と電極間距離の制御および保持の観点からポリマの量とスペーサ粒子の量、さらにはスペーサ粒子の粒子径を適切に設定することによって、信頼性を優先した設計や、電池性能を優先した設計等のように、電池特性を広範囲で制御することが可能になる。

#### 【0087】

【発明の効果】請求項1および5に係る発明によれば、第1の二次電池は、正極集電体に正極活物質層を形成した正極と、負極集電体に負極活物質層を形成した負極と、上記正極活物質層と負極活物質層との間に、この正極活物質層と負極活物質層との距離を制御するスペーサ粒子を含む非流動性のイオン伝導性組成物からなるイオン伝導層とを備えことにより、イオン伝導抵抗の増大の原因となるセパレータを用いることなく電極間の距離を精度よく制御し、かつ液洩れの問題を解決し、高性能の二次電池が得られる効果がある。

【0088】請求項2および6に係る発明によれば、スペーサ粒子の平均粒子径を、 $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ とすることによって、イオン伝導層のイオン伝導をよくするとともに、精度のよい電極間距離の制御ができ、その距離の保持により効果的に短絡を抑制できる。

【0089】請求項3および7に係る発明によれば、スペーサ粒子の粒子径分布を、平均粒子径の0.3倍ないし2倍の範囲に全粒子の80%以上が含まれる分布とすることにより、精度のよい電極間距離の制御ができ、その距離の保持により効果的に短絡を抑制できる。

【0090】請求項4および8に係る発明によれば、スペーサ粒子の形状を球状とすることによって、精度のよい電極間距離の制御ができ、その距離の保持により効果的に短絡を抑制できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の二次電池の一実施の形態を説明する主要部断面模式図である。

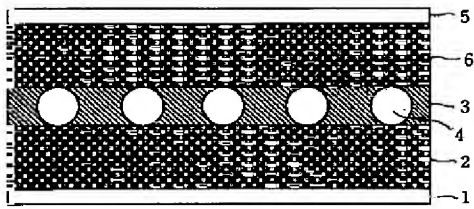
【図2】 本発明の二次電池の構成に用いる材料の、構成割合を示す図である。

#### 【符号の説明】

1 正極集電体、2 正極活物質層、3 イオン伝導層、4 スペーサ粒子、5 負極集電体、6 負極活物質層



【図1】



- 1: 正極集電体      4: スペース粒子  
 2: 正極活性物質層      5: 負極集電体  
 3: イオン伝導層      6: 負極活性物質層

【図2】

	1官能モノマ (g)	2官能モノマ (g)	電解液 (g)	開始剤 (g)	スパーサ 粒子 (g)	インピーダンス ( $\Omega$ )	短絡が生じる圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例 1	6.7	13.3	79.9	0.1	8	0.51	0.5
比較例 1	—	—	100	—	8	—	—
実施例 2	6.7	13.3	79.9	0.1	8	0.43	0.1
比較例 2	6.7	13.3	79.9	0.1	8	—	—
実施例 3	6.7	13.3	79.9	0.1	8	0.81	0.6
比較例 3	6.7	13.3	79.9	0.1	8	1.25	0.8
実施例 4	6.7	13.3	79.9	0.1	8	0.75	0.2
実施例 5	6.7	13.3	79.9	0.1	16	0.62	0.8
比較例 4	6.7	13.3	79.9	0.1	50	1.07	1.0
実施例 6	6.7	13.3	79.9	0.1	4	0.47	0.2
比較例 5	6.7	13.3	79.9	0.1	1	—	—
実施例 7	10.0	20.0	69.9	0.1	8	1.30	0.9
実施例 8	3.3	6.7	89.9	0.1	8	0.40	0.1
比較例 6	6.7	13.3	77	0.1	8	0.68	0.1
比較例 7	6.7	13.3	77	0.1	8	0.64	0.2
比較例 8	6.7	13.3	79.9	0.1	—	1.0	—